

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-291790

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

C30B 23/08

C23C 14/06

C23C 14/22

C30B 29/38

C30B 29/40

H01L 21/203

(21)Application number : 06-102299

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 15.04.1994

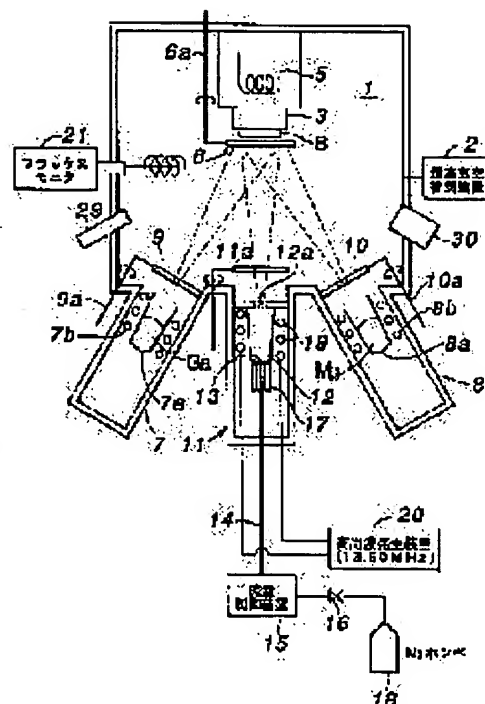
(72)Inventor : FUJII SATOSHI
TERADA TOSHIYUKI

(54) MOLECULAR BEAM EPITAXY APPARATUS

(57)Abstract:

PURPOSE: To generate high-density plasma in a high-vacuum state and grow a high-quality crystal by using a specific plasma excitation cell as an excitation cell device for supplying nitrogen at the time of growing the gallium nitride compd. semiconductor epitaxial crystal.

CONSTITUTION: The following means are used for the molecular beam epitaxy apparatus for growing the gallium nitride compd. semiconductor epitaxial crystal by supplying gallium elements (Ga, Al, In, etc.), nitrogen and dopant (p type or n type) to the surface of a substrate B: The plasma excitation cell having a blind cylindrical casing 12 which opens to a crystal growth chamber 1 side and has a supply port 13 for gaseous nitrogen, a magnet 17 which is disposed in the bottom of this casing 12 and a high-frequency coil 19 which is disposed on the outer periphery of the casing 12 is used as the excitation cell device 11 for supplying the nitrogen.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-291790

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 23/08		M		
C 2 3 C 14/06		A 8414-4K		
14/22		Z 8414-4K		
C 3 0 B 29/38		D 8216-4G		
29/40	5 0 2 K	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-102299

(22)出願日 平成6年(1994)4月15日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 藤井 智

相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(72)発明者 寺田 敏行

相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

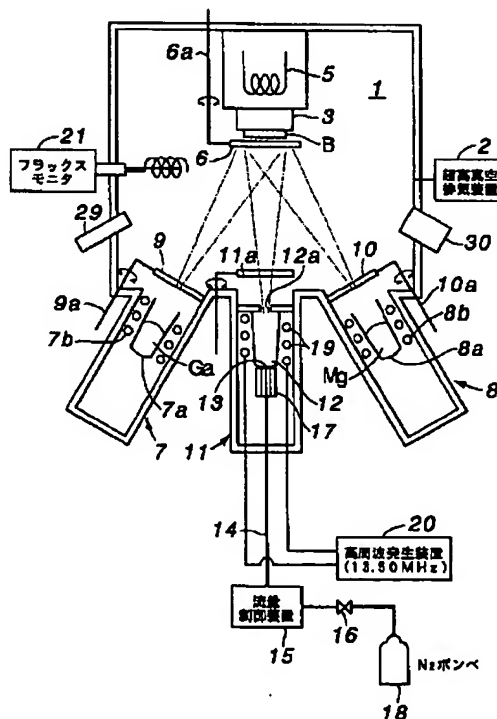
(74)代理人 弁理士 大島 陽一

(54)【発明の名称】 分子線エピタキシー装置

(57)【要約】

【目的】 高真空状態で高密度のプラズマを発生することができ、基板上に高い品質の窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル結晶を成長させることができる分子線エピタキシー装置を提供する。

【構成】 結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を有する有底筒状のケーシングの底部に磁石が設けられ、更にケーシングの外周に高周波コイルを配設したプラズマ励起セルからなる励起セル装置を用いることにより、低圧でも低い高周波パワーで高いプラズマ放電発光強度が得られ、容易に窒素ガスを励起できると共に結晶成長に寄与しない窒素分子ビーム量が減り、成長面でのマイグレーションが促進され、更に放電室内壁などからの汚染物質の発生が抑制される。また、プラズマを発生させる際の結晶成長室内の圧力変動が殆どないことから成長原料の分子ビームが安定し、結晶の品質を向上することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に、ガリウム系元素、窒素及びドーパントを供給して窒化ガリウム（Ga₂N）系化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させるための分子線エピタキシー装置であって、前記窒素を供給する励起セル装置が、結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を具備する有底筒状のケーシングと、該ケーシングの底部に設けられた磁石と、前記ケーシングの外周に配設された高周波コイルとを有するプラズマ励起セルからなることを特徴とする分子線エピタキシー装置。

【請求項2】 前記ガリウム系元素が、ガリウム（Ga）、アルミニウム（Al）及びインジウム（In）のうちから選択される1種若しくは2種以上の元素からなり、前記ドーパントが、p型ドーパントとしてのマグネシウム（Mg）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）及び水銀（Hg）のうちのいずれか、またはn型ドーパントとしての珪素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、炭素（C）、錫（Sn）、セレン（Se）及びテルル（Te）のうちのいずれかからなり、前記基板が、サファイア、珪素（Si）、砒化ガリウム（GaAs）、酸化亜鉛（ZnO）、炭化珪素（SiC）及び酸化マグネシウム（MgO）のうちのいずれかからなることを特徴とする請求項1に記載の分子線エピタキシー装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、基板の表面にガリウム系元素、窒素及びドーパントを供給して窒化ガリウム（Ga₂N）系化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させるための分子線エピタキシー装置に関し、特に窒素の励起セル装置に特徴を有する分子線エピタキシー装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窒化ガリウム系化合物は、青色・紫色発光素子（発光ダイオード（LED）や半導体レーザ（LD））材料として良く知られており、薄膜結晶成長方法としては、有機金属化学気相成長法（以下、本明細書ではMOCVD法と記す）と分子線エピタキシー法（以下、本明細書ではMBE法と記す）が一般的に用いられる。効率の良い発光素子を製造する上で、薄膜の電気伝導制御（p型-n型）は不可欠であるが、従来の窒化ガリウム系化合物では、低抵抗で品質の良いp型結晶を得ることが困難であった。

【0003】 そこで、例えばMOCVD法によるp型結晶の製造方法として、マグネシウム（Mg）をp型不純物として添加して薄膜を成長させた後に電子線を照射する技術が発表されている（応用物理、1991年、2月号、第60巻、p163参照）が、電子線照射の効果は

表層より0.3 μ m～0.5 μ mの深さまでが限度であり、厚膜のp型層を得ることは困難であった。また、MOCVD法での成長圧力は一般的に数torr～大気圧であり、成長中に電子線を照射することは不可能であるため、成長を中断し、別室にて電子線を照射する必要があり、成膜プロセスが複雑となる問題があった。

【0004】 また、MOCVD法による発光効率に優れた窒化ガリウム系青色LEDの製造方法が特開平5-63236号公報に開示されている。これは基板上にGaAlNバッファ層、p型不純物をドーパしたGaAlN層、n型不純物をドーパしたGaAlN層を順次積層した構造とすることにより発光層となるp型GaAlNの結晶性を改善するものである。この方法では発光効率を上げるためにp型層を厚くすることが望ましいが、上記した電子線効果が得られる厚みは0.5 μ mが限界と考えられる。また、n型層積層後ではp型層まで電子線効果が及ばないため、バッファ層とp型層とを成膜後、成長室から基板を一度取り出し、その後電子線照射を行い、再度成長室に戻してn型層を成長する必要がある、上記同様成膜プロセスが複雑となる問題があった。また、一般的に窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル結晶をMOCVD法により成長する場合は、窒素原料となるアンモニア（NH₃）熱分解のため、成長温度が1000℃を越える。このため成長表面からの窒素抜けによる結晶性劣化の恐れや、これを防止するため、大量のNH₃を必要とし、大がかりな装置が必要となる。

【0005】 一方、低温で効率良くNH₃を分解する方法として、ECR励起MOCVD法が試みられ、550度で単結晶が得られたとの報告がある（真空、1987年、第3号、第30巻、p116）が、基板面が直接プラズマ雰囲気中に曝されるため、結晶表面にダメージが入る恐れがある。

【0006】 加えて、MOCVD法での窒素原料としてNH₃は、その純度、安全性及び価格面から工業的に最も利用し易い材料であるが、結晶膜中にN-Hの形で取り込まれ易い。結晶中に取り込まれた水素はドーパントを電気的に不活性化する場合があり、例えば、p型ZnSe結晶の成長を目的とする窒素ドーピング原料にNH₃を用いた場合の水素パッシベーション効果は良く知られている（第12回混晶エレクトロニクスシンポジウム論文集p129）。

【0007】 従って、MOCVD法は大面積基板への多数枚成長という一般的利点を有するものの窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル結晶を成長させる際には、p型結晶を得るためにプロセスが複雑になる点、NH₃を用いることにより装置が大型化し、更に結晶の劣化し易くなる問題を有する。

【0008】 一方、MBE法による窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル結晶成長も試みられており、MOCVDより低温での結晶成長が可能である。その際、窒素

源としてはプラズマセルにより活性化した窒素を用いるのが一般的である。

【0009】例えば、J. Vac. Sci. Technol., A7 p701(1989)には、2.45GHzのマイクロ波プラズマ放電により活性化した窒素ビームを用いたGaN薄膜成長が報告されている。一般的にプラズマ放電を起こすには、適当な圧力範囲があり(10^{-1} torr $\sim 10^{-3}$ torr)、この範囲を外れると放電を安定して維持することはできない。従って、結晶成長中のMBE装置の成長室内に於ける真空度はプラズマ安定放電条件で律速され、前記論文においても 5×10^{-5} torr $\sim 5 \times 10^{-6}$ torrであり、これは通常のMBE成長時のそれよりも約1桁低い真空度である。MBE法の利点の一つに電子線による成長中のその場(in-situ)観察(例えば、電子線回折(RHEED)、LEED、オージェ電子分光(AES))が挙げられるが、電子銃の安定動作条件として 10^{-7} torr以上の真空度が望ましいため、上記圧力範囲での電子線の利用は困難である。

【0010】また、J. Vac. Sci. Technol., B8 p316(1990)には、ECR励起によるプラズマ放電で活性化した窒素ビームを用いたGaN成長が報告されている。マイクロ波だけの励起と比較して高密度のプラズマが発生できるものの成膜中の真空度については改善されない(論文によれば、 1×10^{-4} torr $\sim 1 \times 10^{-5}$ torr)ばかりでなく、マイクロ波発振機や導波管が必要となるため、装置が高価となり、また成長室近傍の付帯設備が多くなるため、装置メンテナンス性も悪くなると言う問題があった。

【0011】他方、上述の励起源以外にも、13.5MHzの高周波によるプラズマセルも適用可能であり、その一例が特開平5-74710号公報に開示されている。これによればマイクロ波を利用した場合と比較しプラズマ密度の点で劣るが、比較的安価で、プラズマセル構成がコンパクトな励起源として市販されているため(例えば、Oxford Applied Research社MPD21等)利用し易い。この公報によれば 2×10^{-6} torrでの成長が開示されており、上記した2つの例より真空度の点で改善されているもののMBE法としては実際には充分とは云えない。

【0012】プラズマセルは一般的に、放電室、放電室内のプラズマ放電により活性化した窒素をMBE成長室に引出し、かつ成長室と放電室との間の圧力差を維持するためのオリフィスと、プラズマ励起源と、ガス供給部とからなる。また、窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル結晶を成長させるために必要な活性窒素量を基板面に供給するためには、放電室内で 1×10^{-1} torr $\sim 1 \times 10^{-3}$ torr程度の圧力を確保し、かつ結晶成長室側で最低でも 5×10^{-5} torr以上の真空度を保てるよう、ガス流量、オリフィス開口径、ポンプ排気速度を調整し、放電パワーを制御する必要がある。

【0013】ここで、上記活性窒素量を多くするべく放電パワーを上げ過ぎると、発熱によるコンタミ発生、発熱、異常放電による放電室破壊が起きることが懸念される。また、オリフィス開口径を大きくすると、放電室と結晶成長室との圧力差を維持できないことから開口径を小さくしておく必要があるが、その場合には基板表面で成長に必要な活性窒素量(単位面積当りに到達する窒素個数)を確保するために励起セルと基板との距離とを近づけなければならない。ところが、セルと基板との距離が近くなるほど、成膜可能な面積は小さくなることから(例えば3インチ基板に結晶を均一に成長させるためのセルと基板との距離は少なくとも20cm以上)、現実的な大きさの基板に均一に結晶成長させるためには或る程度両者間の距離を必要とする。例えば特開平5-74710号公報には、結晶成長室の真空度を 2×10^{-6} torr、ガス流量を5cc/min、基板とセルのオリフィスとの距離を5cm、高周波出力を300WとしたGaNのエピタキシャル結晶成長が開示されている。一般的に成長室内の圧力P(torr)と、結晶成長室のポートロにおける排気速度S(l/sec)と、成長室内への供給ガス量Q(cc/min)との関係は、 $P = 0.0127 \times Q / S$

である。これにより上記条件を満足する排気速度Sは、317501/secと推察される。また、基板とセルとの距離から成膜可能な基板サイズは最大でも1インチ程度と考えられる。更に、プラズマ放電部分が基板表面に近いと、基板面に照射される電子線進行に揺らぎを生じ、RHEED観察、制御性の良い成長表面電子線スキャニングは困難であり、あまり現実的とは云えない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記したような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その主な目的は、窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル結晶を成長させるために、高真空状態(1×10^{-7} torr以上)で高密度のプラズマを発生することができ、即ち、オリフィス開口を大きくして該オリフィス開口と基板とを離して大面積基板へのエピタキシャル結晶成長が可能であり、かつ結晶成長中の電子線照射によるその場(in-situ)観察や同じく電子線照射による品質、電気特性の改善が容易であり、更に装置構成が簡易で安価な分子線エピタキシー装置を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上述した目的は本発明によれば、基板の表面に、ガリウム系元素、窒素及びドーパントを供給して窒化ガリウム(GaN)系化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させるための分子線エピタキシー装置であって、前記窒素を供給する励起セル装置が、結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を具備する有底筒状のケーシングと、該ケーシングの底部

5

に設けられた磁石と、前記ケーシングの外周に配設された高周波コイルとを有するプラズマ励起セル（以下ヘリコンプラズマセルと記す）からなることを特徴とする分子線エピタキシー装置を提供することにより達成される。

【0016】

【作用】このようにすれば、ヘリコンプラズマ励起セルにより低圧（ $10^{-7} \sim 10^{-9}$ torr程度）の状態であっても低い高周波パワー（5W～300W）でrfプラズマ励起セルよりも1桁程度高いプラズマ放電発光強度が得られる。また、結晶成長に寄与しない窒素分子ビーム量が減り、成長面でのマイグレーションが促進され、更にセル周辺の加熱が抑制されて放電室内壁などからの汚染物質の発生が抑制される。図3に、窒素ガス流量を0.1cc/min、スペクトル位置763nmとして他の条件を同じにしたヘリコンプラズマ励起セルとrfプラズマ励起セルとで高周波パワーに対するプラズマ放電発光強度を比較したグラフを示す。

【0017】

【実施例】以下、添付の図面に従って本発明の好適実施例について説明する。

【0018】図1は本発明が適用された分子線エピタキシー装置（MBE装置）の概略構成を示す模式的断面図である。本実施例はサファイア基板への窒化ガリウム（GaN）のエピタキシャル結晶を成長させ、ドーパントとしてマグネシウム（Mg）を導入してp型結晶を得るためのMBE装置である。

【0019】1500l/minの排気能力を有するターボ分子ポンプからなる超高真空排気装置2により $10^{-7} \sim 10^{-9}$ torr程度の高真空を維持可能な結晶成長室1内にはホルダ3により処理表面が下向きになるように3インチの基板Bが保持されている。このホルダ3の基端側、即ち図に於ける上側には基板加熱用のヒータ5が設けられている。また、円板状のメインシャッタ6が、基板Bの成膜を開始する位置、即ち基板Bの処理表面を覆わない位置と、成膜を停止する位置、即ち基板Bの処理表面を覆う位置との間で回転自在に支持され、その駆動軸6aを外から回転させることにより成膜を選択的に開始/停止し得るようになっている。

【0020】結晶成長室1の下部に於ける基板Bと概ね対向する位置には、基板Bに向けて開口する2つのクローセンセル（以下、本明細書ではKセルと略記する）7、8が設けられている。これらKセル7、8は、基板Bに向けて開口するつぼ7a、8aとこれらつぼ7a、8aを加熱するためのヒータ7b、8bとを有している。また、各Kセル7、8の開口部には上記メインシャッタ6と同様な円板状のシャッタ9、10が、各Kセル7、8の開口を覆う位置と、開口を覆わない位置との間で回転自在に支持され、その駆動軸9a、10aを外から回転させることにより選択的に各つぼ7a、8

6

a内に受容された原料を分子ビームとして基板Bに向けて照射するようになっている。

【0021】一方、各Kセル7、8とは別に結晶成長室1の下部に於ける基板Bと概ね対向する位置に窒素プラズマの励起セル装置11が設けられている。図2に良く示すように、この励起セル装置11は、結晶成長室1側に開口し、内部に放電室を郭成する高純度セラミックからなる有底筒状のケーシング12と、該ケーシング12の底部に開口し、かつ管路14、流量制御装置15及び減圧弁16を介して窒素ボンベ18に接続された窒素ガスの供給口13と、管路14を外周するようにケーシング12の底部に設けられた筒状の磁石17と、ケーシング12の外周に配設され、高周波発生装置20に接続された高周波コイル19とを具備するプラズマ励起セルからなる。ケーシング12の開口にはこれを絞るオリフィス12aが設けられている。また、ケーシング12の開口には上記シャッタと同様なシャッタ11aが設けられている。

【0022】尚、結晶成長室1内の適宜な位置には公知のB-A型電離真空計からなるフラックスモニタ21が設けられ、各分子ビームの強度を測定し得るようになっている。また、結晶成長室1内の別の適宜な位置には電子銃29が設けられ、基板Bの全面をスキャンし得るようになっている。また、電子銃29から基板Bに向けて照射され、該基板に反射された電子ビームを受けて基板の結晶成長状態を観察するためのRHEEDスクリーン30が基板Bを挟んで電子銃29と相反する位置に設けられている。

【0023】以下に本実施例の作動要領について説明する。まず、つぼ7aにガリウム（Ga）、つぼ8aにマグネシウム（Mg）を受容し、表面をエッチング及び洗浄した基板Bをホルダ3に下向きに保持する。このとき、励起セル装置11のケーシング12の開口と基板Bとの距離は20cmである。また、結晶成長室1内を超高真空排気装置2により真空引きして $10^{-7} \sim 10^{-9}$ torr程度の高真空を維持する。

【0024】次に、基板Bを900℃程度に加熱してサーマルクリーニングする。このとき、活性窒素を基板Bに照射しつつサーマルクリーニングすれば後に成長させる結晶の品質が向上する。このとき、電子銃29から基板Bに向けて電子ビームを照射し、RHEEDスクリーン30のパターン、即ち基板Bの表面の様子を観察し、ストリーク状となったら基板Bの表面が清浄化されたとして基板Bの温度を結晶成長温度（600℃程度）に下げる。一方、各シャッタ9、10、11aを閉じたままガリウムを950℃、マグネシウムを280℃まで加熱する。

【0025】そして、所定時間経過後に各シャッタ9、10を順番に開閉してフラックスモニタ21をもってガリウム及びマグネシウムの分子ビームが安定したことを

確認した後、励起セル装置11にて高周波を発生させ(150W)、窒素ガスを0.01cc/minの流量でケーシング12内に郭成された放電室に供給する。励起セル装置11内の気圧は 8.5×10^{-8} torrとなる。ここでは磁石17による磁場と高周波コイル19との相互作用により高密度の窒素プラズマが発生する。その後、窒素プラズマが安定したら、シャッタ9、10、11aを開き、最後にシャッタ6を開いて基板Bの表面に窒化ガリウムのエピタキシャル結晶を成長させつつその中にマグネシウムをドーパントとして導入してp型結晶を得ることができる。このとき、同時に加速電圧を15KVとして電子銃29により電子線を基板Bをスキャンしつつその全面に照射する。

【0026】このようにして形成されたp型結晶では $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度が得られ、そのばらつきは3インチ基板で5%であった。

【0027】ここで、高周波パワーを5W未満にすると放電が起こらず、300Wを超えると結晶中に窒素原子が入り過ぎて結晶の品質が低下する。また、窒素ガス流量を0.01cc/min未満にすると放電を維持することが困難になり、0.5cc/minを超えるとMBE装置の結晶成長に於ける圧力条件から外れる心配が生じる。

【0028】尚、本実施例に於てフラックスモニタ21またはRHEEDスクリーン30を常に監視してその値に応じて各Kセル7、8のヒータ7b、8bの温度、窒素ガス流量及び高周波パワーをを制御すれば、in-situで各ビームをフィードバック制御でき、結晶の品質を向上することができる。

【0029】また、本実施例では結晶成長原料としてガリウム(Ga)を用いたが、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)及びインジウム(In)のうちの1種若しくは2種以上を選択的に用いて良い。また、本実施例ではp型ドーパントとしてマグネシウム(Mg)を用いたが、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)または水銀(Hg)を用いても良く、更にn型ドーパントとしての珪素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、炭素(C)、錫(Sn)、セレン(Se)またはテルル(Te)を用いれば、上記同様に高い品質のn型結晶が得られる。更に、本実施例では基板にサファイアを用いたが、珪素(Si)、砒化ガリウム(GaAs)、酸化亜鉛(ZnO)、炭化珪素(SiC)または酸化マグネシウム(MgO)であっても良く、基板と窒化ガリウム層との間にバッファ層としてアモルファス状の窒化アルミニウム(AlN)や窒化ガリウム(GaN)、短結晶の窒化アルミニウム(AlN)、窒化ガリウム(GaN)、炭化珪素(SiC)酸化亜鉛(ZnO)、または酸化マグネシウム(MgO)を設けても良い。

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明による分子線エピタキシー装置によれば、窒化ガリウ

ム系化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させるために、活性窒素を供給するべく、結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を有する有底筒状のケーシングの底部に磁石が設けられ、更にケーシングの外周に高周波コイルを配設したプラズマ励起セルからなる励起セル装置を用いることにより、低圧($10^{-7} \sim 10^{-9}$ torr程度)の状態であっても低い高周波パワー(5W~300W)で高いプラズマ放電発光強度が得られることから、容易に窒素ガスを励起できると共に結晶成長に寄与しない窒素分子ビーム量が減り、成長面でのマイグレーションが促進され、更に放電室内壁などからの汚染物質の発生が抑制される。また、プラズマを発生させる際の結晶成長室内の圧力変動が殆どないことから成長原料の分子ビームが安定する。以上のことから従来の分子線エピタキシー装置に簡単な構造を付加するのみで窒化ガリウム化合物半導体エピタキシャル結晶の品質を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく好適実施例に於ける分子線エピタキシー装置の概略構成を示す模式的断面図である。

【図2】図1の励起セル装置のみの要部拡大断面図である。

【図3】ヘリコンプラズマ励起セルとrfプラズマ励起セルとで高周波パワーに対するプラズマ放電発光強度を比較したグラフである。

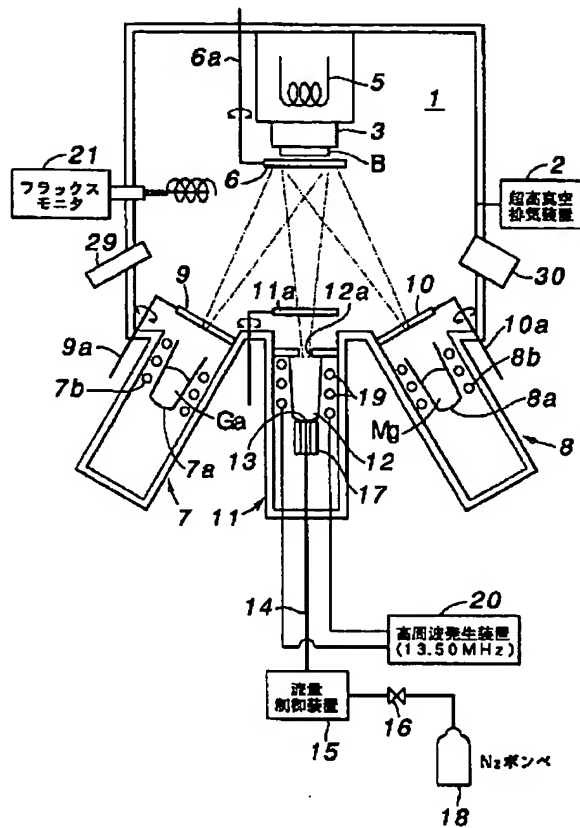
【符号の説明】

- 1 結晶成長室
- 2 超高真空排気装置
- 3 ホルダ
- 5 ヒータ
- 6 メインシャッタ
- 6a 駆動軸
- 7、8 クヌーセンセル
- 7a、8a るつば
- 7b、8b ヒータ
- 9、10 シャッタ
- 9a、10a 駆動軸
- 11 励起セル装置
- 11a シャッタ
- 12 ケーシング
- 12a オリフィス
- 13 窒素ガス供給口
- 14 管路
- 15 流量制御装置
- 16 減圧弁
- 17 磁石
- 18 窒素ポンプ
- 19 高周波コイル
- 20 高周波発生装置
- 21 フラックスモニタ

29 電子銃

9

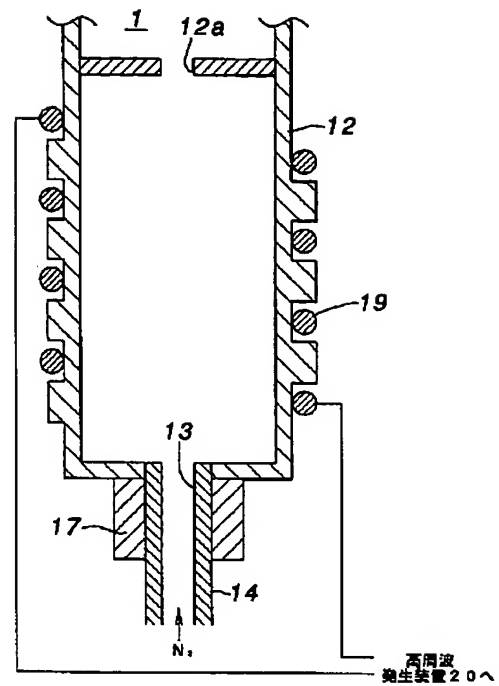
【図1】



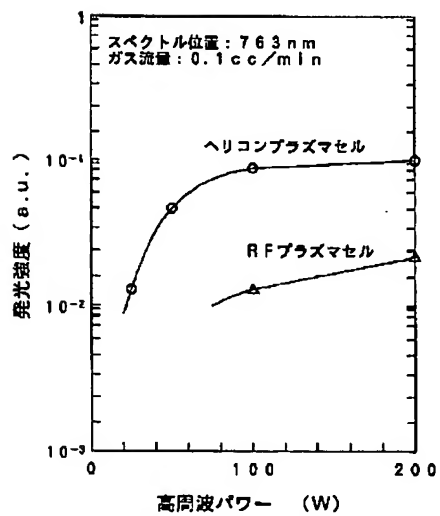
30 RHEEDスクリーン

10

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

H 0 1 L 21/203

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M 8719-4M

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is molecular beam epitaxy equipment for supplying a gallium system element, nitrogen, and a dopant, and growing up a gallium nitride (GaN) system compound semiconductor epitaxial crystal on the surface of a substrate. Casing of the shape of a cylinder like object with base which possesses the feed hopper of nitrogen gas while the excitation cel equipment which supplies said nitrogen carries out opening to a crystal growth room side, Molecular beam epitaxy equipment characterized by consisting of a plasma excitation cel which has the magnet formed in the pars basilaris ossis occipitalis of this casing, and the high frequency coil arranged in the periphery of said casing.

[Claim 2] Said gallium system element consists of one sort or two sorts or more of elements chosen from from among a gallium (Ga), aluminum (aluminum), and an indium (In). Said dopant The magnesium as a p mold dopant (Mg), Zinc (Zn), cadmium (Cd), or the mercury (Hg) Or silicon (Si) as an n mold dopant, germanium (germanium), It consists of carbon (C), tin (Sn), a selenium (Se), or the telluriums (Te). Molecular beam epitaxy equipment according to claim 1 characterized by said substrate consisting of sapphire, silicon (Si), gallium arsenide (GaAs), a zinc oxide (ZnO), silicon carbide (SiC), or the magnesium oxides (MgO).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the molecular beam epitaxy equipment which has the description to the excitation cel equipment of nitrogen especially about the molecular beam epitaxy equipment for supplying a gallium system element, nitrogen, and a dopant on the surface of a substrate, and growing up a gallium nitride (GaN) system compound semiconductor epitaxial crystal.

[0002]

[Description of the Prior Art] the gallium nitride system compound is well known as blue and a purple light emitting device (light emitting diode (LED) and semiconductor laser (LD)) ingredient, and, generally an organic metal chemical-vapor-deposition method (a following and book specification -- MOCVD -- it is described as law) and a molecular beam epitaxy method (a following and book specification -- MBE -- it is described as law) are used as the thin film crystal growth approach. Although electric conduction control (p mold - n mold) of a thin film was indispensable when manufacturing an efficient light emitting device, it was difficult to obtain quality p mold crystal by low resistance with the conventional gallium nitride system compound.

[0003] then, MOCVD -- after adding magnesium (Mg) as a p mold impurity and growing up a thin film as the manufacture approach of p mold crystal by law, the technique which irradiates an electron ray is announced (application physics --) Even a depth of 0.3 micrometers - 0.5 micrometers was a limit, and the effectiveness of electron beam irradiation had the February, 1991 issue, the 60th volume, and p163 reference more difficult for obtaining p type layer of a thick film than the surface. moreover, MOCVD -- the growth pressure in law -- general -- several -- it was torr - atmospheric pressure, and since it was impossible, irradiating an electron ray during growth needed to interrupt growth, it needed to irradiate the electron ray in another room, and had the problem from which a membrane formation process becomes complicated.

[0004] Moreover, the manufacture approach of gallium nitride system blue LED excellent in the luminous efficiency by the MOCVD method is indicated by JP,5-63236,A. This improves the crystallinity of the p mold GaAlN used as a luminous layer by considering as the structure which carried out the laminating of a GaAlN buffer layer, the GaAlN layer which doped p mold impurity, and the GaAlN layer which doped n mold impurity one by one on the substrate. As for the thickness from which the above-mentioned electron ray effectiveness is acquired, 0.5 micrometers is considered to be a limitation, although it is desirable to thicken p type layer in order to raise luminous efficiency by this approach. Moreover, in order that the electron ray effectiveness might not reach to p type layer, the substrate was once taken out from the deposition chamber after forming a buffer layer and p type layer, electron beam irradiation was performed after that, it needed to return to the deposition chamber again, n type layer needed to be grown up, and there was a problem from which a membrane formation process becomes the same complicated in the above after n mold regular placing layer. Moreover, when growing up the epitaxial crystal which is generally a gallium nitride system compound by the MOCVD method, growth temperature exceeds 1000 degrees C for the ammonia (NH₃) pyrolysis used as a nitrogen raw material. For this reason, fear of crystalline degradation by the nitrogen omission from a growth front face, and in order to prevent this, a lot of NH₃ is needed and large-scale equipment is needed.

[0005] as the approach of on the other hand decomposing NH₃ efficiently at low temperature -- the ECR excitation MOCVD -- a report that law was tried and the single crystal was obtained at 550 degrees -- it is (a vacuum, 1987, No. 3, the 30th volume, p116) -- since a substrate side is put to a direct plasma ambient atmosphere, there is a possibility that a damage may go into a crystal front face.

[0006] In addition, as a nitrogen raw material in the MOCVD method, although NH₃ is an ingredient which is the easiest to use industrially from the purity, safety, and a price side, it is easy to be incorporated in the form of N-H in the

crystal film. The hydrogen passivation effectiveness at the time of the hydrogen incorporated during the crystal inactivating DOBANTO electrically, for example, using NH_3 for the nitrogen doping raw material aiming at p mold ZnSe crystal growth is known well (the 12th mixed-crystal electronics symposium collected works p129).

[0007] therefore, MOCVD -- although law has a general advantage of several multi-sheet growth to a large area substrate, in case it grows up the epitaxial crystal of a gallium nitride system compound, in order to obtain p mold crystal, by using the point that a process becomes complicated, and NH_3 , equipment enlarges it and it has the problem on which a crystal further becomes easy to deteriorate.

[0008] On the other hand, the epitaxial crystal growth of the gallium nitride system compound by the MBE method is also tried, and the crystal growth in low temperature is more possible than MOCVD. It is common in that case to use the nitrogen activated by the plasma cell as a nitrogen source.

[0009] For example, the GaN thin film growth using the nitrogen beam activated by 2.45GHz microwave plasma discharge is reported to J.Vac.Sci.Technol. and A7 p701 (1989). In order to cause plasma discharge generally, there is a suitable pressure range (10-1torr - 10-3torr), if it separates from this range, it is stabilized and discharge cannot be maintained. Therefore, rate-limiting [of the growth indoor degree of vacuum of the MBE equipment in crystal growth] is carried out on plasma stability discharge conditions, it is 5×10^{-5} torr - 5×10^{-6} torr also in said paper, and this is a degree of vacuum lower a figure single [about] than it at the time of the usual MBE growth. MBE -- although the spot (inch-situ) observation under growth by the electron ray (for example, electron diffraction (RHEED), LEED, Auger electron spectroscopy (AES)) is mentioned to one of the advantages of law, since the degree of vacuum of 10 to 7 or more torrs is desirable as operational stability conditions for an electron gun, use of the electron ray in the above-mentioned pressure range is difficult.

[0010] Moreover, the GaN growth using the nitrogen beam activated by the plasma discharge by ECR excitation is reported to J.Vac.Sci.Technol. and B8 p316 (1990). Although the plasma of high density can be generated as compared with excitation of only microwave, since it is not not only improved about the degree of vacuum under membrane formation (it is 1×10^{-4} torr - 1×10^{-5} torr according to the paper), but equipment became expensive since a microwave oscillation machine and a waveguide are needed and the equipment near the deposition chamber increased in number, equipment maintenance nature also had the problem referred to as worsening.

[0011] On the other hand, besides the above-mentioned source of excitation, the plasma cell by the 13.5MHz RF can also be applied, and the example is indicated by JP,5-74710,A. According to this, as compared with the case where microwave is used, it is inferior in respect of a plasma consistency, but it is comparatively cheap, and since the plasma cell configuration is marketed as a compact source of excitation (for example, Oxford Applied Research MPD21 grade), it is easy to use. although according to this official report growth by 2×10^{-6} torr is indicated and it is improved in respect of [example / which is the above-mentioned two] the degree of vacuum -- MBE -- as law -- actual -- enough -- **** -- it cannot say.

[0012] A plasma cell consists of the orifice, the source of plasma excitation, and the gas supply section for pulling out a discharge room and the nitrogen activated by plasma discharge of the discharge interior of a room to an MBE deposition chamber generally, and maintaining the differential pressure between a deposition chamber and a discharge room. Moreover, in order to supply the amount of active nitrogen required in order to grow up the epitaxial crystal of a gallium nitride system compound to a substrate side, it is necessary to adjust a quantity of gas flow, the diameter of orifice opening, and pump exhaust velocity, and to control discharge power to secure the pressure of 1×10^{-1} torr - 1×10^{-3} torr extent in the discharge interior of a room, and to be able to maintain the degree of vacuum of 5×10^{-5} to 5 or more torrs also at the lowest by the crystal growth room side.

[0013] Here, if discharge power is raised too much in order to make [many] the above-mentioned amount of active nitrogen, we will be anxious about the discharge room destruction by contamination generating by generation of heat, generation of heat, and abnormality discharge breaking out. Moreover, if the diameter of orifice opening is enlarged, since the differential pressure of a discharge room and a crystal growth room is unmaintainable, it is necessary to make the diameter of opening small but, and in order to secure the amount of active nitrogen required for growth on a substrate front face in that case (nitrogen number which reaches per unit area), the distance of an excitation cel and a substrate must be brought close. However, in order to make homogeneity carry out crystal growth of the area which can form membranes to the substrate of realistic magnitude from becoming small (for the distance of the cel for growing up a crystal for example, into a 3 inch substrate at homogeneity and a substrate to be at least 20cm or more), it needs the distance between some extent both, so that the distance of a cel and a substrate becomes near. For example, the epitaxial crystal growth of GaN which set the degree of vacuum of a crystal growth room to 2×10^{-6} torr, and set [the quantity of gas flow] 5cm and a RF output to 300W for the distance of 5 cc/min, a substrate, and the orifice of a cel is indicated by JP,5-74710,A. Generally the pressure P of the growth interior of a room (torr) and the relation between the exhaust

velocity S in port opening of a crystal growth room (l/sec) and the amount Q of distributed gas to the growth interior of a room (cc/min) are $P=0.0127 \times Q/S$. The exhaust velocity S which satisfies the above-mentioned conditions by this is imagined to be 31750 l/sec. Moreover, the substrate size which can form membranes from the distance of a substrate and a cel is considered to be about 1 inch at the maximum. Furthermore, since a plasma discharge part is close to a substrate front face, fluctuation is produced in electron ray advance irradiated by the substrate side, and RHEED observation and good growth surface electron ray scanning of a controllability are difficult, and it cannot be said that it is not much realistic.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the trouble of the conventional technique which was described above. The main purpose In order to grow up the epitaxial crystal of a gallium nitride system compound, the plasma of high density can be generated in the state of a high vacuum (1×10^{-7} to 10^{-9} or more torrs). Namely, enlarge orifice opening, detach this orifice opening and a substrate, and the epitaxial crystal growth to a large area substrate is possible. And an improvement of the spot (inch-situ) observation by the electron beam irradiation in crystal growth, and the quality similarly according to electron beam irradiation and an electrical property is easy, and it is in offering molecular beam epitaxy equipment still simpler [an equipment configuration] and cheap.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The purpose mentioned above is molecular beam epitaxy equipment for according to this invention, supplying a gallium system element, nitrogen, and a dopant, and growing up a gallium nitride (GaN) system compound semiconductor epitaxial crystal on the surface of a substrate. Casing of the shape of a cylinder like object with base which possesses the feed hopper of nitrogen gas while the excitation cel equipment which supplies said nitrogen carries out opening to a crystal growth room side, It is attained by offering the molecular beam epitaxy equipment characterized by consisting of a plasma excitation cel (it being described as the Helicon plasma cell below) which has the magnet formed in the pars basilaris ossis occipitalis of this casing, and the high frequency coil arranged in the periphery of said casing.

[0016]

[Function] If it does in this way, even if it is in a low-pressure (10^{-7} - 10^{-9} torr extent) condition, plasma electroluminescence reinforcement higher about single figure than rf plasma excitation cel will be obtained by low RF power (5W-300W) by the Helicon plasma excitation cel. Moreover, the amount of nitrogen content child beams which does not contribute to crystal growth becomes less, the migration in respect of growth is promoted, heating of the cel circumference is controlled further, and generating of the pollutant from a discharge indoor wall etc. is controlled. The graph which measured the plasma electroluminescence reinforcement to RF power with drawing 3 in the Helicon plasma excitation cel and rf plasma excitation cel which made other conditions the same for the nitrogen quantity of gas flow as 0.1 cc/min and a spectrum location of 763nm is shown.

[0017]

[Example] Hereafter, the suitable example of this invention is explained according to an attached drawing.

[0018] Drawing 1 is the typical sectional view showing the outline configuration of the molecular beam epitaxy equipment (MBE equipment) with which this invention was applied. This example is MBE equipment for growing up the epitaxial crystal of the gallium nitride (GaN) to a silicon-on-sapphire top, introducing magnesium (Mg) as a dopant, and obtaining p mold crystal.

[0019] The 3 inches substrate B is held so that a processing front face may come downward with a holder 3 in the 10 crystal growth room 1 which can maintain the high vacuum of 10^{-7} - 10^{-9} torr extent by the ultra-high-vacuum exhauster 2 which consists of a turbo molecular pump which has the exhaust air capacity of 1500 l/min. The heater 5 for substrate heating is formed in the bottom in the end face side of this holder 3, i.e., drawing. Moreover, the disc-like Maine shutter 6 is supported in the location which starts membrane formation of Substrate B, i.e., the location which does not cover the processing front face of Substrate B, and the location which stops membrane formation, i.e., the processing front face of Substrate B, free [rotation] between wrap locations, and may have comes to start / stop membrane formation alternatively by rotating the driving shaft 6a from the outside.

[0020] Two Knudsen cells (on these specifications, it is hereafter written as K cel) 7 and 8 which carry out opening towards Substrate B are formed in the substrate B in the lower part of the crystal growth room 1, and the location which counters in general. These K cels 7 and 8 have the heaters 7b and 8b for heating the crucibles 7a and 8a which carry out opening towards Substrate B, and these crucibles 7a and 8a. To opening of K cels 7 and 8 each, the above-mentioned Maine shutter 6 and the same disc-like shutters 9 and 10 opening of K cels 7 and 8 each Moreover, a wrap location, It is supported free [rotation] between the locations which do not cover opening, and irradiates towards Substrate B by using as a molecule beam the raw material alternatively received in each crucible 7a and 8a by rotating the driving

shafts 9a and 10a from the outside.

[0021] On the other hand, the excitation cel equipment 11 of the nitrogen plasma is formed in the substrate B in the lower part of the crystal growth room 1, and the location which counters in general independently [K cels 7 and 8 each]. So that it may be well shown in drawing 2 this excitation cel equipment 11 The casing 12 of the shape of a cylinder like object with base which consists of a high grade ceramic which carries out opening to the crystal growth room 1 side, and **** a discharge room inside, The feed hopper 13 of the nitrogen gas which carried out opening to the pars basilaris ossis occipitalis of this casing 12, and was connected to the nitrogen gas cylinder 18 through the duct 14, the flow rate control device 15, and the pressure reducing pressure control valve 16, It is arranged in the tubed magnet 17 formed in the pars basilaris ossis occipitalis of casing 12, and the periphery of casing 12 so that the enclosure of the duct 14 may be carried out, and it consists of a plasma excitation cel possessing the high frequency coil 19 connected to the RF generator 20. Orifice 12a which extracts this to opening of casing 12 is prepared. Moreover, the same shutter 11a as the above-mentioned shutter is prepared in opening of casing 12.

[0022] In addition, the flux monitor 21 which consists of a well-known B-A mold ionization vacuum gage can be formed in the proper location in the crystal growth room 1, and the reinforcement of each molecule beam can be measured now. Moreover, an electron gun 29 can be formed in another proper location in the crystal growth room 1, and the whole surface of Substrate B can be scanned now. Moreover, it irradiates towards Substrate B from an electron gun 29, and is prepared in the location where the RHEED screen 30 for observing the crystal growth condition of a substrate in response to the electron beam reflected by this substrate disagrees with an electron gun 29 on both sides of Substrate B.

[0023] The actuation point of this example is explained below. First, magnesium (Mg) is received to crucible 7a at gallium (Ga) and crucible 8a, and the substrate B which etched and washed the front face is held downward to a holder 3. At this time, opening of the casing 12 of excitation cel equipment 11 and the distance with Substrate B are 20cm. Moreover, vacuum suction of the inside of the crystal growth room 1 is carried out with the ultra-high-vacuum exhaustor 2, and the high vacuum of 10^{-7} - 10^{-9} torr extent is maintained.

[0024] Next, Substrate B is heated at about 900 degrees C, and thermal cleaning is carried out. At this time, if thermal cleaning is carried out irradiating the active nitrogen at Substrate B, the quality of the crystal grown up behind will improve. At this time, an electron beam is irradiated towards Substrate B from an electron gun 29, the appearance of the pattern of the RHEED screen 30, i.e., the front face of Substrate B, is observed, and the temperature of Substrate B is lowered to crystal growth temperature (about 600 degrees C) noting that the front face of Substrate B will be defecated, if it becomes streak-like. On the other hand, 950 degrees C and magnesium are heated for a gallium to 280 degrees C, with each shutters 9, 10, and 11a closed.

[0025] And after checking that each shutters 9 and 10 were opened and closed in order, and the molecule beam of a gallium and magnesium has been stabilized with the flux monitor 21 after predetermined time progress, a RF is generated with excitation cel equipment 11 (150W), and nitrogen gas is supplied to the discharge room ****(ed) in casing 12 by the flow rate of 0.01 cc/min. The atmospheric pressure in excitation cel equipment 11 serves as 8.5×10^{-8} torr. Here, the nitrogen plasma of high density occurs by the interaction of a magnetic field and a high frequency coil 19 with a magnet 17. Then, if the nitrogen plasma is stabilized, opening Shutters 9, 10, and 11a, opening a shutter 6 finally, and growing up the epitaxial crystal of gallium nitride into the front face of Substrate B, magnesium can be introduced as a dopant into it and p mold crystal can be obtained. At this time, it irradiates all over the, scanning Substrate B for an electron ray with an electron gun 29 using acceleration voltage as 15kV at coincidence.

[0026] Thus, the carrier concentration of $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ was obtained as formed p mold crystal, and the dispersion was 5% in the 3 inch substrate.

[0027] Here, if RF power is made into less than [5W], discharge will not take place, but if 300W are exceeded, during a crystal, a nitrogen atom will enter too much and the quality of a crystal will deteriorate. Moreover, if it becomes difficult to maintain discharge if a nitrogen quantity of gas flow is made into less than 0.01 cc/min and it exceeds 0.5 cc/min, a fear of separating from the flow and pressure requirement in the crystal growth of MBE equipment will arise.

[0028] In addition, if the flux monitor 21 or the RHEED screen 30 is always supervised in this example and the temperature, the nitrogen quantity of gas flow, and high frequency PAVA ** of Heaters 7b and 8b of K cels 7 and 8 each are controlled according to the value, the feedback control of each beam can be carried out in in-situ, and the quality of a crystal can be improved.

[0029] moreover -- although the gallium (Ga) was used as a crystal growth raw material in this example -- one sort in a gallium (Ga), aluminum (aluminum), and an indium (In) -- or two or more sorts may be used alternatively. Moreover, although magnesium (Mg) was used as a p mold dopant in this example, if zinc (Zn), cadmium (Cd), or mercury (Hg) may be used and the silicon (Si), the germanium (germanium), the carbon (C), the tin (Sn), selenium (Se), or tellurium

(Te) as an n mold dopant is used further, n mold crystal of high quality will be obtained like the above. Furthermore, although sapphire was used for the substrate in this example You may be silicon (Si), gallium arsenide (GaAs), a zinc oxide (ZnO), silicon carbide (SiC), or a magnesium oxide (MgO). Between a substrate and a gallium nitride layer, as a buffer layer Amorphous-like alumimium nitride (AlN) and gallium nitride (GaN), The alumimium nitride (AlN) of a short crystal, gallium nitride (GaN), a silicon carbide (SiC) zinc oxide (ZnO), or a magnesium oxide (MgO) may be prepared.

[Effect of the Invention] In order to grow up a gallium nitride system compound semiconductor epitaxial crystal by the above explanation according to the molecular beam epitaxy equipment by this invention so that clearly A magnet is formed in the pars basilaris ossis occipitalis of cylinder-like-object-with-base-like casing which has the feed hopper of nitrogen gas while carrying out opening to a crystal growth room side in order to supply the active nitrogen.

Furthermore, by using the excitation cel equipment which consists of a plasma excitation cel which arranged the high frequency coil in the periphery of casing From high plasma electroluminescence reinforcement being obtained by low RF power (5W-300W), even if it is in a low-pressure (10^{-7} - 10^{-9} torr extent) condition While being able to excite nitrogen gas easily, the amount of nitrogen content child beams which does not contribute to crystal growth becomes less, the migration in respect of growth is promoted, and generating of the pollutant from a discharge indoor wall etc. is controlled further. Moreover, since there is almost no pressure fluctuation of the crystal growth interior of a room at the time of generating the plasma, the molecule beam of a growth raw material is stabilized. The quality of a nitriding gallium compound semi-conductor epitaxial crystal can be improved only by adding the easy structure for conventional molecular beam epitaxy equipment from the above thing.

[Translation done.]

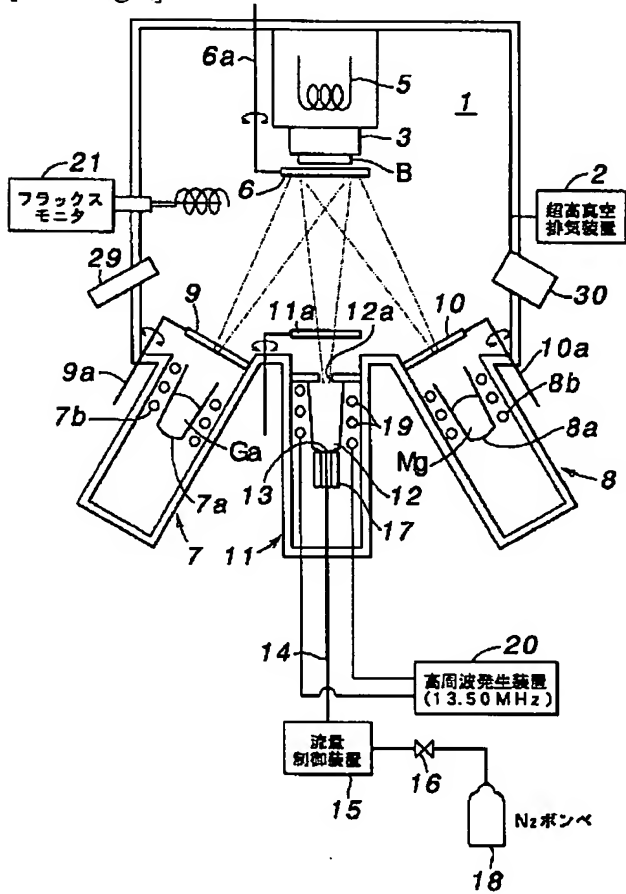
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

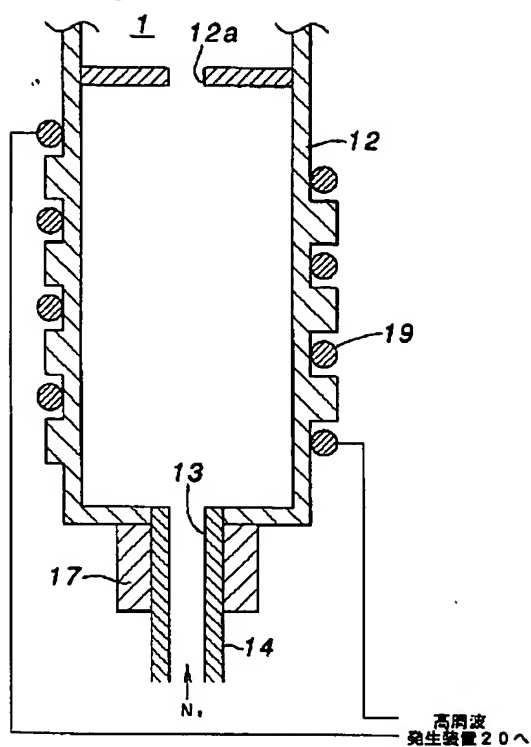
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

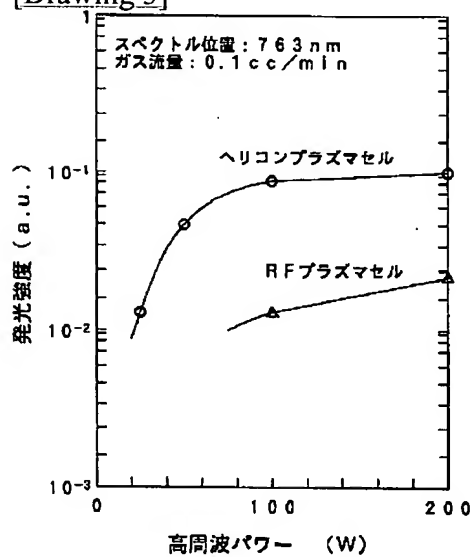
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]